Über die

N—Phosphine des Monomethylanilins

sowie einige

Oxyphosphazoverbindungen

desselben.

Inaugural-Dissertation

der Hohen philosophischen Fakultät

der Universität Rostock

zur

Erlangung der Doktorwürde

vorgelegt

von

Sigismund Danziger

aus

Königshütte i/Schlesien.

ACAD. LUGD. BAT. BIBL.

Rostock.

Carl Hinstorffs Buchdruckerei.

1897.

Referent: Herr Prof. Dr. Michaelis.

Seiner lieben Mutter

sowie dem Andenken

seines verstorbenen teuren Vaters

in Liebe und Dankbarkeit

gewidmet

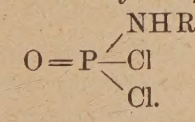
vom Verfasser.

Einleitung.

Von den Elementen der fünften Reihe des periodischen Systems ist schon lange der Stickstoff in Form der Radikale NO, NO_2, NH_2 in sekundäre aliphatische und aromatische Amine eingeführt worden. Von weiteren in diese Reihe gehörenden Elementen ist es ausser dem Arsen noch der Phosphor, der sich in Form der Radikale PCl_2, PCl,[1] $POCl_2$, POCl,[2] $PSCl_2$[3] einführen lässt. Es wurden hierüber von A. Michaelis[4] und dessen Schülern bereits eine Anzahl Arbeiten veröffentlicht.

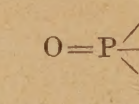
Die durch Einwirkung von $POCl_3$, $PSCl_3$ oder PCl_3 anf Amine dargestellten Verbindungen, in denen der Stickstoff am Phosphor gebunden ist, wurden von A. Michaelis als N-Oxychlorphosphine, N-Sulfochlorphosphine und N-Chlorphosphine bezeichnet. So haben erstere die allgemeine Formel:

I. Primäre N-Oxychlorphosphine:

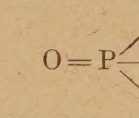


[1]) Ber. 29, 711.
[2]) Werner, Dissert. 95. Gmeiner, Dissert. Rostock 96.
[3]) Hülsberg „ 96.
[4]) Michaelis u. Luxembourg, Ber. 28, 1013 u. 29, 710.

II. Sekundäre N-Oxychlorphosphine:



III. Tertiäre N-Oxychlorphosphine.



Von den N-Chlorphosphinen[1] und N-Sulfochlorphosphinen[2] sind die der aliphatischen sekundären Amine näher untersucht, während diese von aromatischen Aminen bisher nicht dargestellt wurden. Ebenfalls sind die N-Oxychlorphosphine der aliphatischen sekundären Amine dargestellt.[3] Von solchen der sekundären aromatischen Amine ist bis jetzt nur das von P. Otto[4] dargestellte N-Oxychlorphosphin des Diphenylamins bekannt, das sich nur durch Erhitzen der Agentien unter Druck darstellen liess.

Auf Veranlassung von Herrn Professor A. Michaelis habe ich versucht, die N-Phosphine eines sekundären aromatischen Mon-Amins, des Monomethylanilins darzustellen. — Während infolge des sauren Charakters der Phenylgruppe, das Diphenylamin-N-oxychlorphosphin, wie erwähnt, sich nur durch Einwirkung unter Druck darstellen liess, war die Darstellung des Monomethylanilin-N-oxychlorphosphins infolge der dem Methylanilin zukommenden basischen Eigenschaften entweder durch Einwirkung der freien Base auf $POCl_3$, oder durch Erhitzen des salzsauren Salzes mit $POCl_3$ zu bewerkstellen.

Die Darstellung des N-Chlorphosphins geschah analog der der aliphatischen sekundären Amine, die des N-Sulfochlorphosphins aus ersterem durch Addition molekularer

[1]) Ber. 29, 711,
[2]) Hülsberg loc. cit.
[3]) loco cit.
[4]) Dissert. Rostock 95.

Mengen Schwefel. Wie das N-Oxychlorphosphin des Diphenylamins, erwies sich das des Monomethylanilins als sehr beständig, zum Unterschied von den N-Oxychlorphosphinen der primären aromatischen Amine, die durch feuchte Luft allmählich, schnell durch Wasser zersetzt wurden.[1] Das N-Chlorphosphin zersetzt sich sehr rasch, während das N-Sulfochlorphosphin sich als sehr beständige Verbindung erwies, die mit Wasserdämpfen flüchtig war.

Versuche, die sekundäre Verbindung darzustellen, blieben ohne Erfolg, dagegen wurde die tertiäre, wenn auch immer nur in geringer Menge, erhalten. Bei der Darstellung der betreffenden Phosphinsäure wurde nicht diese, sondern ein Amidoderivat derselben von der Formel

$$O=P\begin{cases}N(CH_3)C_6H_5\\NH_2\\OH\end{cases}$$

gewonnen. Dasselbe wäre als Abkömmling der von H. N. Stockes[2] näher untersuchten Amidophosphorsäure

$$PO(NH_2)(OH)_2$$

anzusehen. Die so erhaltene Säure ist gegen kaltes Wasser beständig, wird aber von heissem unter Spaltung zersetzt.

Was die Oxyphosphazoverbindungen anbelangt, so wurde diese Bezeichnung für Körper, die dem Diazoamidobenzol analog zusammengesetzt sind, angewandt. Sie haben die allgemeine Formel:

$$R.N=PO.NHR.$$

Zuerst wurde von P. Otto[3] bei der Darstellung des sekundären N-Oxychlorphosphins des p-Chloranilins, das nicht isoliert werden konnte, durch Abspaltung von Salzsäure das Oxyphosphazoparachlorbenzolchloranilid erhalten. Später hat Silberstein[4] für diese Verbindungen eine

---

[1]) Ber. 29, 712.

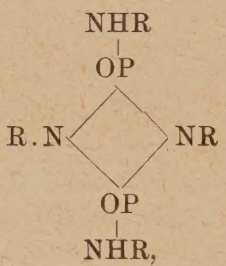
[2]) Ber. 26, 755 u. 27, 565.

[3]) loc. cit.

[4]) Dissert. Rostock 96.

allgemeine Darstellungsmethode, und zwar Erhitzen von 2 Mol. salzsaurem Amin mit 1 Mol. $POCl_3$, angegeben und aus dem verschiedenen Verhalten, besonders durch die Bildung von Estern, die Annahme aufgestellt, dass diesen Verbindungen ein doppeltes Molekulargewicht zukomme, eine Annahme, die auch infolge der hohen Schmelzpunkte und die absolute Unlöslichkeit in den bekannten Lösungsmitteln an Wahrscheinlichkeit gewann. Infolge der Löslichkeitsverhältnisse war es jedoch nicht möglich, Molekulargewichtsbestimmungen direkt durch Gefrierpunktserniedrigung auszuführen. —

Silberstein[1] nahm für seine Verbindungen einen Vierring an:



der sich beim Kochen mit Eisessig unter Aufnahme von Wasser auf folgende Weise spaltet:

$$(R.NH.PO.NR)_2 + 3\,H_2O = O{:}P\begin{<}NHR\\NHR\\NHR\end{<} + H_3PO_4 + NH_2R.$$

Eine weitere Darstellungsmethode ist die aus tertiärem Phosphinoxyd oder den Amidoderivaten der Orthophosphorsäure unter Abspaltung des betreffenden Amins

$$O{:}P\begin{<}NHR\\NHR\\NHR\end{<} = NR.PO.NHR + NH_2R.$$

[1]) loc. cit.

Wie in vorliegender Arbeit gezeigt wird, gelangte ich, ausser der zuletzt erwähnten Darstellungsweise, durch Einwirkung von salzsaurem Anilin, und salzsaurem o- und p-Toluidin auf das primäre N-Oxychlorphosphin des Monomethylanilins zu analogen Oxyphosphazokörpern, die jedoch ein ganz abweichendes Verhalten von den von Silberstein[1] dargestellten zeigten. Die Verbindung mit p- und o-Toluidin ist mit den Silbersteinschen Verbindungen isomer, die mit Anilin als die methylierte Verbindung des Silbersteinschen Oxyphosphazobenzolanilids anzusehen. Während fast alle bisher dargestellten Oxyphosphazoverbindungen sandige Pulver darstellten, die über 300° schmolzen, ferner sich in heissem Eisessig nur unter Spaltung lösten, in anderen Lösungsmitteln unlöslich waren, zeichnete sich diese durch Krystallisationsfähigkeit, den ca. 100° niedriger liegenden Schmelzpunkt, sowie die unveränderte, relativ leichte Löslichkeit in Eisessig und Alkohol aus. Hierdurch nähern sie sich am meisten den von Höfker[2] dargestellten Oxyphosphazoverbindungen des Mesidins uud Pseudocumidins, die sich in heissem Eisessig oder Alkohol auch unverändert lösen, gut krystallisieren und einen relativ niedrigen Schmelzpunkt besitzen. Auch das von Aschner[3] dargestellte Oxyphosphazotribrombenzoltribromanilid ist in heissem Eisessig nnverändert löslich.

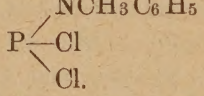
Infolge der leichten Löslichkeit in Eisessig konnten von den zu erwähnenden Oxyphosphazoverbindungen durch Gefrierpunktserniedrigung Molekulargewichtsbestimmungen vorgenommen werden, nach deren Resultat die Annahme Silbersteins[1] für die doppelte Molekulargrösse der Oxyphosphazo Körper berechtigt ist.

---

[1]) loc. cit.
[2]) Dissert. Rostock 95.
[3]) „ „ 96.

Experimenteller Teil.

Monomethylanilin-N-chlorphosphin.



Nach verschiedenen Versuchen, das Monomethylanilin-n-chlorphosphin darzustellen, wie durch Erhitzen von salzsaurem Salz mit PCl_3 oder durch Einwirkung der mit wasserfreiem Äther verdünnten Agentien, erhielt ich die besten Ausbeuten auf folgende Weise:

Zu etwas mehr als 1 Molekül Phosphortrichlorid, (14 gr) das sich in einem gut verschlossenen Reagensglase befand, wurden allmählich 2 Mol. (20 gr) frisch destilliertes Monomethylanilin unter Abkühlung hinzugesetzt. Da es sehr darauf ankommt, feuchte Luft abzuhalten, wurde das Reagensglas mit einem doppeltdurchbohrten Kork verschlossen, in dessen eine Bohrung ein Trichterrohr, in die andere ein Chlorcalciumrohr hineinragten. Nach beendeter Reaktion, die unter starker Erwärmung vor sich ging, wurde die Masse schnell mit einem Glasstab umgerührt, bis sie ganz gleichmässig erschien und einen Seifenleim ähnlichen Habitus hatte. Da sich das bei der Reaktion gebildete salzsaure Methylanilin in wasserfreiem Äther in ziemlicher Menge löste, wurde das Reaktionsprodukt mit

wasserfreiem, niedrig siedendem Petroläther, der nicht soviel des Salzes löste, in ein trocknes Kölbchen gespült. Nach eintägigem Stehen in einem kühlen Raum wurde rasch vom salzsauren Salze abfiltriert, der Petroläther auf dem Wasserbade abdestilliert, und die zurückbleibende gelbe Flüssigkeit im luftverdünnten Raum fraktioniert. Zwischen 138—140° C. ging unter 10 mm Druck eine klare Flüssigkeit über, die auch bei gewöhnlichem Druck bei 250—252° siedete.

Chlorbestimmung:

0,2503 g angewandter Substanz ergeben 0,3395 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 33,5 % Cl.

I. Phosphorbestimmung:

Diese Bestimmungen wurden in der Weise ausgeführt, dass die gewogene Substanz mit Wasser zersetzt wurde. Alsdann wurde mit Brom oxydirt und nach dem Verdampfen des überschüssigen Broms mit Magnesiamischung gefällt. 0,288 angewandte Substanz ergaben 0,162 $Mg_2P_2O_7$ = einem Gehalte von 15,6 % P.

II. Phosphorbestimmung:

0,3896 g angewandter Substanz ergaben 0,213 g $Mg_2P_2O_7$ = einem Gehalte von 15,2 % P.

Sticktoffbestimmung:

0,5636 g angewandter Substanz ergeben bei einem Barometerstand von 768 mm und einer Temperatur von 23° C., = 32,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 6,56 % N.

Berechnet für $PCl_2CH_3N.C_6H_5$:	Gefunden: I.	II.
Cl = 34,1 %.	33,5 %.	
P = 14,9 „	15,6 „	15,2 %.
N = 6,73 „	6,56 „	

Das Monomethylanilin-N-chlorphosphin hat einen stechenden Geruch, raucht an der Luft, ist stark hygroskopisch und erzeugt, auf die Haut gebracht, Brennen. Es ist in Äther, Alkohol, Chloroform, Benzol löslich. In Wasser gebracht, sinkt es zuerst unter, um sich nach kurzer Zeit unter

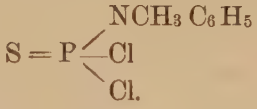
äusserst starker Erwärmung zu zersetzen, was nach folgender Gleichung geschieht:

$$C_6H_5NCH_3PCl_2 + 3\ H_2O = H_3PO_3 + 2\ HCl + C_6H_5NCH_3H.$$

Da diese Zersetzung schon durch die Feuchtigkeit der Luft beim Umgiessen der Flüssigkeit etc. erfolgte, so war die Handhabung dieser Verbindung mit Schwierigkeiten verbunden, indem sich trotz aller Vorsicht und Eile beim Wägen immer einige Kryställchen von salzsaurem Salz im Wägeröhrchen ansetzten.

Einwirkung von Schwefel auf Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin.

Monomethylanilin-N-sulfochlorphosphin.



Die N-Sulfochlorphosphine werden im allgemeinen durch Einwirkung von Phosphorsulfochlorid auf die betreffende Base dargestellt und sind so als sehr beständige Verbindungen von Hülsberg erhalten worden[1]. Ich erhielt das N-Sulfochlorphosphin des Monomethylanilins durch Erhitzen molekularer Mengen Schwefel mit dem N-Chlorphosphin. —

15 gr Monomethylanilin-N-chlorphosphin wurden mit 2,25 gr Schwefelblumen im Rohr zuerst auf dem Wasserbade erhitzt. Es war dann noch keine Reaktion eingetreten, weshalb mit dem Erhitzen im Schiessofen fortgefahren wurde.

---

[1]) loc. cit.

Bei 130° erfolgte eine völlige Lösung des Schwefels, doch da nach dem Erkalten der grösste Teil desselben wieder auskrystallisierte, so wurde die Temperatur bis 180° gesteigert. Die erhaltene braun-grüne Flüssigkeit wurde nun mit Wasserdampf destilliert, wobei nur eine teilweise Zersetzung eintrat. Das übergegangene Öl wurde mit Äther aufgenommen, mit Kaliumcarbonat getrocknet, der Äther im Vakuumexsikkator gut abgesaugt, und die erhaltene Flüssigkeit mehrere Tage über Schwefelsäure aufbewahrt.

Chorbestimmung:

0,245 g angewandter Substanz ergaben 0,292 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 29,38 % Cl.

Schwefelbestimmung:

0,2795 g angewandter Substanz ergaben 0,282 g $BaSO_4$, entsprechend einem Gehalte von 12,8 % S.

Berechnet für $C_6H_5NCH_3PSCl_2$:	Gefunden:
Cl = 29,5 %.	29,38 %.
S = 12,9 „	12,8 „

Das Monomethylanilin-N-sulfochlorphosphin bildet eine blassgrünliche Flüssigkeit von aromatisch-kampherartigem Geruch. Gegen Wasser ist sie sehr beständig und wird auch beim Kochen nicht zersetzt, dagegen ist sie nicht unzersetzt destillierbar. In Äther, Atkohol, Benzol ist sie leicht löslich. Spec. Gewicht 1,357 bei 22° C.

Einwirkung von Chlor auf Monomethylanilin-N-chlorphosphin.

Wie die N-Chlorphosphine der aliphatischen sekundären Amine durch Aufnahme von Chlor in das entsprechende

Tetrachlorid übergeben, so gelingt dies auch bei dem N-Chlorphosphin des Monomethylanilins.

Unter möglichster Abhaltung feuchter Luft wurde in einige Gramm des Phosphins trocknes Chlorgas eingeleitet. Unter Abkühlung wurde damit solange fortgefahren, bis die Flüssigkeit zu einer gelblichen Krystallmasse erstarrte. Das so erhaltene Produkt war sehr hygroskopisch und zersetzte sich mit Wasser äusserst heftig unter Bildung des N-Oxychlorphosphins:

$$C_6H_5NCH_3PCl_4 + H_2O = C_6H_5NCH_3POCl_2 + 2HCl.$$

Auf diese Weise konnte ich also von dem N-Chlorphosphin zum N-Oxychlorphosphin gelangen, dessen nähere Beschreibung noch im folgenden meine Aufgabe sein soll. Die Krystallmasse wurde im offenen Gefässe einige Stunden sich selbst überlassen, wobei sie zu einem dicken Öl zerfloss. Dieses wurde der Fraktion im Vakuum unterworfen, wobei bei 155—157° unter 15 mm Druck eine klare Flüssigkeit überging.

Chlorbestimmung:

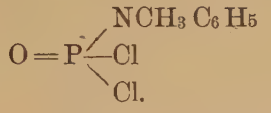
0,276 g angewandter Substanz ergaben 0,351g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 31,16 % Cl.

Berechnet für	Gefunden:
$C_6H_5NCH_3POCl_2$:	
Cl = 31,6 %.	31,16 %.

Das so erhaltene N-Oxychlorphosphin besass stechenden, schwach aromatischen Geruch, und rauchte nicht an der Luft; gegen Wasser war es beständig uud wurde erst nach längerem Kochen zersetzt.

Einwirkung von Phosphoroxychlorid auf Monomethylanilin.

Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin.



Das von P. Otto[1] dargestellte Diphenylamin-N-oxychlorphosphin konnte, wie erwähnt, nur durch Erhitzen von Diphenylamin und $POCl_3$ unter Druck erhalten werden Es war dies der sauren Natur der Phenylgruppe zuzuschreiben. Infolge der basischen Eigenschaften des Methylanilins konnte ich erwarten, dass die Darstellung des N-Oxychlorphosphins entweder durch Einwirkung der freien Base oder durch Erhitzen des salzsauren Salzes mit $POCl_3$ gelingen würde. Beide Darstellungsweisen sind gut ausführbar, die letztere infolge der besseren Ausbeute vorzuziehen.

Zwei Moleküle frisch destilliertes Monomethylanilin (50 gr), mit etwa 200 gr wasserfreiem Äther verdünnt, wurden aus einem Scheidetrichter zu etwas mehr als 1 Mol. Phosphoroxychlorid (42 gr), das ebenfalls mit ca. 150 gr wasserfreiem Äther verdünnt wurde, allmählich hinzugefügt. Unter sofortiger Abscheidung von salzsaurem Salz und schwacher Erwärmung ging die Reaktion vor sich, weshalb ein Einstellen des Kolbens in kaltes Wasser genügte.

Nach etwa 2 Stunden wurde vom salzsauren Salz abfiltriert und die Flüssigkeit, um überschüssiges $POCl_3$ und etwa gelöstes salzsaures Monomethylanilin zu entfernen, zweimal mit Wasser ausgeschüttelt. Die ätherische Lösung wurde alsdann mit Pottasche getrocknet, der Äther auf dem Wasserbade abdestilliert und die zurückbleibende gelbe

---

[1]) loc. cit,

Flüssigkeit im luftverdünnten Raum fraktioniert. Unter einem Drucke von 10 mm ging bei 150—151° eine wasserhelle, ziemlich leicht bewegliche Flüssigkeit über. Die Ausbeute betrug 55—60 %. Der Prozess erfolgte in einfacher Weise:

$$PO Cl_3 + 2(C_6H_5NCH_3H) =$$
$$C_6H_5NCH_3POCl_2 + C_6H_5NHCH_3, HCl.$$

Chlorbestimmung:

0,3054 g angewandter Substanz ergaben 0,392 g AgCl, entsprechend einem Gehalte von 31,72 % Cl.

Phosphorbestimmung:

0,3765 g angewandter Substanz ergaben 0,186 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 13,8 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,4 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 767 mm und einer Temperatur von 22° C. = 21 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 6 % N.

Verbrennung:

0,2169 g angewandter Substanz ergaben 0,297 g CO_2 und 0,072 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 37,3 % C und 3,6 % H.

Zusammenstellung:

Berechnet für: $C_6H_5NCH_3POCl_2$	Gefunden:
Cl = 31,6 %.	31,72 %.
P = 13,8 „	13,8 „
N = 6,25 „	6,00 „
C = 37,5 „	37,3 „
H = 3,5 „	3,6 „

Das Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin ist ein an der Luft beständiger Körper; desgleichen wird er von kaltem Wasser nicht angegriffen, von heissem erst nach längerem Kochen zersetzt. Der Geruch ist etwas stechend und aromatisch. Das spec. Gewicht beträgt 1,830 bei 15°, als Brechungsindex wurde die Zahl 1,551 bestimmt. Das

Phosphin löst sich leicht in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform und Eisessig. Es lässt sich auch bei gewöhnlichem Druck destillieren, wobei es unter teilweiser Zersetzung bei 282° übergeht.

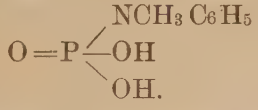
Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es in der Kälte beständig.

Bei der zweiten Darstellungsweise aus dem salzsauren Monomethylanilin verfuhr ich so, dass ich 1 Mol. desselben mit 3 Mol. Phosphoroxychlorid auf dem Ölbade am Rückflusskühler erhitzte. Die Temperatur wurde allmählich bis zu 150° gesteigert. Die schwarze Flüssigkeit wurde, um das überschüssige $POCl_3$ fortzuschaffen, bis ca. 130° erhitzt und dann einer zweimaligen Fraktion im Vakuum unterworfen. Das so erhaltene Phosphin zeigte denselben Siedepunkt, wie das auf die erste Art erhaltene, desgleichen dieselben Eigenschaften. Den Vorgang veranschaulicht die Gleichung:

$$C_6H_5NCH_3H,HCl + POCl_3 =$$
$$C_6H_5NCH_3POCl_2 + 2HCl.$$

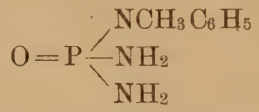
Der angewandte Überschuss von 2 Mol. Phosphoroxychlorid bedingt eine gute Ausbeute. Dieselbe betrug in diesem Falle 87 %.

Monomethylanilin-N-phosphinsäure.



Alkalien wirken in der Kälte auf das Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin fast gar nicht ein. Beim Erwärmen tritt unter Abscheidung des Amins Zersetzung ein, so dass auf diese Weise die Versuche zur Darstellung der Säure erfolglos waren. Auch Versuche mit alkoholischem Kali oder Ammoniak führten zu keinem Resultate. Durch Lösen

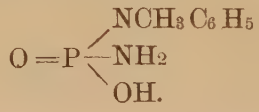
des Phospins in letzterem wurde zunächst die Bildung des Monomethylanilindiamin-N-phosphinoxydes



beabsichtigt. Es fiel sofort Chlorammonium aus, auch wurde die Ausscheidung durch Zusatz von wasserfreiem Äther beschleunigt, doch war es nicht möglich, ein ganz chlorfreies Produkt zu erhalten.

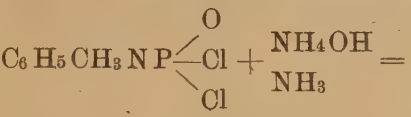
In konzentriertem, wässerigem Ammoniak löste sich das Phosphin, wenn auch schwer, durch kräftiges Schütteln, auf, wobei starke Erwärmung eintrat. Aus der Lösung fiel aber durch verdünnte Schwefelsäure nicht, wie man erwarten sollte, die Phosphinsäure, sondern ein Amidoderivat derselben aus.

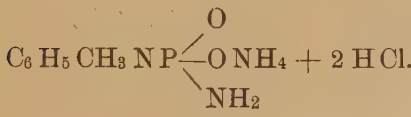
Monomethylanilin-N-amidophosphinsäure.

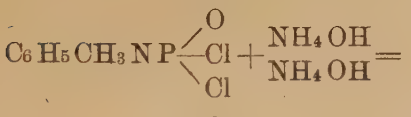


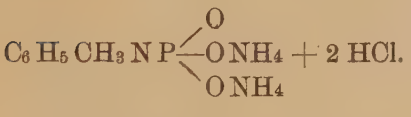
Wurde die oben erwähnte Lösung von Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin in konzentrierter wässeriger Ammoniakflüssigkeit mit verdünnter Schwefelsäure versetzt, so entstand eine Trübung, die aber bald wieder verschwand. Die ausgefallene Säure wurde nämlich gleich wieder durch die Wärme, die beim Zusatz der Schwefelsäure auftrat, zersetzt. Es musste daher die Säure tropfenweise unter recht sorgfältigster Kühlung hinzugefügt werden, so dass die Flüssigkeit sich nicht erwärmen konnte. Sobald die Flüssigkeit schwach saure Reaktion zeigte, fiel die Säure in kleinen Schuppen aus; dieselbe wurde abgesaugt, sorgfältig mit kaltem Wasser gewaschen und, nach einmaligem Nachspülen mit Äther, auf Thon getrocknet.

Der Vorgang bei der Bildung der Amidosäure ist so zu erklären, dass sich durch Aufnahme von 2 Molekülen Ammoniak und nur einem Molekül Wasser das Ammoniumsalz dieser Säure bildet, während durch Aufnahme von 2 Mol. Ammoniak und 2 Mol. Wasser die Bildung des Ammoniumsalzes der freien Säure veranschaulicht wird:









Stickstoffbestimmung:

0,1495 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 745 mm und einer Temperatur von 11° C. = 19 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 14,85 % N.

Verbrennung:

0,179 g angewandter Substanz ergaben 0,293 g CO_2 und 0,089 g H_2O; entsprechend einem Gehalte von 44,41 % C und 6,2 % H.

	Berechnet:	Gefunden:
$C_6H_5NCH_3PO(OH)NH_2$		
N =	15,0 %.	14,85 %.
C =	45,1 „	44,41 „
H =	5,9 „	6,2 „

Die Monomethylanilin-N-amidophosphinsäure bildet sehr leichte, schön silberglänzende Blättchen, die bei 125°

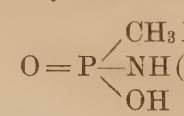
schmelzen und einen stark aromatischen Geruch besitzen. In kaltem Wasser, sowie Äther ist sie unlöslich, sehr schwer in Alkohol. Von heissem Wasser wird sie unter Zersetzung gelöst:

$$C_6H_5NCH_3PO(OH)NH_2 + 2H_2O =$$
$$C_6H_5NCH_3H + H_3PO_4 + NH_3.$$

Noch leichter tritt diese Zersetzung beim Behandeln mit verdünnten Säuren ein.

Die Darstellung des Silbersalzes der Säure gelang wohl, jedoch war dasselbe der leichten Zersetzbarkeit wegen nicht rein zu erhalten. Die reine Säure wurde in verdünntem Ammoniak gelöst, das überschüssige Ammoniak auf dem Wasserbade verdampft und die Lösung mit salpetersaurem Silber versetzt. Es fiel sofort ein weisser Niederschlag aus, der beim Behandeln mit Wasser, unter Abscheidung von metallischem Silber, sich schwärzte. Es bildete sich unter Zersetzung freies Monomethylanilin, das Silberlösung reduziert. Sofortiges Absaugen des Niederschlages und Waschen mit wasserfreiem Äther führten ebenfalls zu keinem Resultate, da sich das Salz nach kurzem Liegen an der Luft schwärzte.

Ein Versuch, durch Lösen des Phosphins in wässrigem Methylamin zur methylierten Amidosäure



zu gelangen, blieb deshalb ohne Erfolg, weil das gebildete, mit Chlorammonium verunreinigte Produkt, das ebenfalls silberglänzende Schuppen bildete, in kaltem Wasser löslich und daher trotz verschiedener Versuche nicht rein zu erhalten war.

Monomethylanilin-N-phosphinsäure-Äthylester.

$$O=P\begin{cases}CH_3NC_6H_5\\(OC_2H_5)_2.\end{cases}$$

Da durch direkte Einwirkung von absolutem Alkohol auf das Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin keine Einwirkung stattfand, so geschah die Darstellung des Esters durch Einwirkung von Natriumalkoholat auf das Phosphin in ätherischer Lösung.

Zu 2 Molekülen Natriumalkoholat, dargestellt durch Zusatz der berechneten, molekularen Menge metallischen Natriums in überschüssigem, wasserfreiem Alkohol, wurde 1 Molekül in wasserfreiem Äther gelöstes Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin hinzugefügt und das Gemisch etwa 1 Stunde am Rückflusskühler erwärmt. — Die Reaktion trat bald unter Abscheidung von Chlornatrium ein. Dasselbe wurde abfiltriert, die ätherische Lösung im Scheidetrichter mit Wasser ausgeschüttelt, mit Pottasche getrocknet und der Äther verdunstet. Das zurückgebliebene, schwach-gelbe Öl war chlorfrei; es wurde einige Tage im Exsikkator über Schwefelsäure aufbewahrt.

Verbrennung:

0,227 g angewandter Substanz ergaben 0,449 g CO_2 und 0,156 g H_2O, entsprechend einem Gehalte von 54,18 % C und 7,6 % H.

Phosphorbestimmung:

0,2014 g angewandter Substanz ergaben 0,0912 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,6 % P.

Berechnet:	Gefunden:
$C_6H_5NCH_3PO(OC_2H_5)_2$	
C = 54,3 %.	54,18 %.
H = 7,4 „	7,6 „
P = 12,7 „	12,6 „

Der Monomethylanilin-N-phosphinsäure-Äthylester stellt eine gelbliche Flüssigkeit von aromatischem Geruche dar.

Er ist leicht löslich in Äther, Alkohol, Benzol, Chloroform. Von kaltem Wasser wird er nicht angegriffen, durch heisses, oder verdünnte Alkalien aber unter Zersetzung verseift.

Monomethylanilin-N-phosphinsäure-Phenylester.

$$O = P \begin{cases} CH_3 N C_6 H_5 \\ (O C_6 H_5)_2. \end{cases}$$

Die Darstellung dieses Esters erfolgte durch Einwirkung von 2 Mol. Natriumphenolat auf 1 Mol. Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin. Zunächst wurde die entsprechende Menge von frisch destilliertem Phenol und metallischem Natrium in wasserfreiem Xylol am Rückflusskühler erwärmt, bis alles Natrium in Natriumphenolat übergeführt war und nun die entsprechende Menge des Phosphins hinzugesetzt. Nach etwa dreistündigem Erhitzen war die Reaktion beendet. Das entstandene Chlornatrium wurde abfiltriert und das überschüssige Xylol abdestilliert. Die zurückgebliebene Flüssigkeit unterwarf ich der Fraktion im Vakuum; unter einem Druck von 15 mm ging bis 40° noch etwas Xylol über, alsdann zwischen 232—240° ein gelbes Öl. Erst nach ca. einer Woche erstarrte dieses krystallinisch. Die Krystallmasse wurde auf Thon gestrichen und nach dem Trocknen aus Äther umkrystallisiert. Das nach dem Verdunsten des Äthers erhaltene gelbe Öl erstarrte nach einigen Tagen zu einem Krystallbrei kleiner Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 50° C. lag.

Phosphorbestimmung:

0,3337 g angewandter Substanz ergaben 0,1108 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,27 % P.

Berechnet:	Gefunden:
$C_6H_5NCH_3PO(OC_6H_5)_2$	
P = 9,1 %.	9,27 %.

Bei einem zweiten Darstellungsversuch des Esters ging ich vom Monomethylanilin selbst aus, von dem ich 2 Moleküle in ätherischer Lösung auf 1 Molekül Diphenolphosphorsäurechlorid $(C_6H_5O)_2POCl$ einwirken liess. Nach 24stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich nur wenig salzsaures Salz abgeschieden, worauf ich beide Agentien ohne Verdünnung etwa 5 Stunden auf 170° erhitzte. Die flüssige Masse wurde nach dem Erkalten mit Äther aufgenommen, worauf das salzsaure Salz in reichlicher Menge ausfiel. Nachdem von diesem abfiltriert war, wurde zur Entfernung des noch vorhandenen salzsauren Salzes mit Wasser ausgeschüttelt, die chlorfreie ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, und der Äther verdunstet. Es blieb ein dickes, gelbes Öl zurück, das nach wenigen Tagen krystallinisch erstarrte. Die Krystallmasse ergab nach gleicher Behandlung wie bei der ersten Darstellungsweise, nach zweimaligem Umkrystallisieren ebenfalls weisse Nädelchen, deren Schmelzpunkt bei 50° C. lag. Die Esterbildung ging nach der Gleichung vor sich:

$$2\,C_6H_5NCH_3H + O{:}P\begin{matrix}\diagup Cl\\ \diagdown (OC_6H_5)_2\end{matrix} =$$

$$O{:}P\begin{matrix}\diagup CH_3NC_6H_5\\ \diagdown (OC_6H_5)_2\end{matrix} + C_6H_5NCH_3H.HCl.$$

Stickstoffbestimmung:

0,2468 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 765 mm und einer Temperatur von 12° C. = 8,5 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 4,1 % N.

Berechnet:	Gefunden:
N = 4,1 %.	4,1 %.

Der Monomethylanilin - N - phosphinsäure - Phenylester bildet kleine weisse Nadeln, die sich fettig anfühlen und sich leicht zusammenballen. Er ist in Äther, Alkohol, Benzol und Chloroform löslich, unlöslich in Wasser.

Von verdünnten Alkalien wird er in der Kälte wenig angegriffen, beim Erhitzen aber unter Zersetzung verseift.

Versuch zur Darstellung des sekundären Monomethylanilin-N-oxychlorphosphins.

Bei Versuchen, die A. Michaelis und v. Soden[1] zur Darstellung des Dianilin-N-oxychlorphosphins angestellt hatten, wurde nur die betreffende Säure erhalten.

Erst später stellte Schulze[2] diese Verbindung durch Erhitzen von 2 Mol. salzsaurem Anilin mit 1 Mol. Phosphoroxychlorid dar. Das Endprodukt war ein Gemenge von primärem und sekundärem Phosphin, das durch Wasser getrennt werden konnte. Versuche die Otto[3] u. Gmeiner[4] auf diese Weise anstellten, um die sekundäre Verbindung des Diphenylamin-N-oxychlorphosphins und Dipropylamin-N-oxychlorphosphins zu erhalten, waren resultatlos.

Ich versuchte durch Erhitzen von 2 Mol. Monomethylanilin mit 1 Mol. des primären Phosphins zur sekundären Verbindung zu gelangen, doch fand auf diese Weise gar keine Einwirkung statt. Selbst nach 10stündigem Erhitzen im Schiessrohr auf 150° ergab die Untersuchung des Reaktionsproduktes, dass keine Einwirkuug stattgefunden hatte. Der Rohrinhalt bestand aus den unveränderten Agentien und Zersetzungsprodukten, aus denen ein etwa entstandenes sekundäres Phosphin nicht isoliert werden konnte. Bei höherem Erhitzen im Schiessrohr trat Zersetzung ein.

Monomethylanilin-N-phosphinoxyd.

$$O=P\begin{cases}CH_3NC_6H_5\\CH_3NC_6H_5\\CH_3NC_6H_5\end{cases}.$$

Schon bei der Darstellung des Dianilin-N-oxychlorphosphins aus 1 Mol. Anilin-N-oxychlorphosphin und

[1]) Annalen 229. pag 335.
[2]) Dissert. Rostock 1895.
[3]) loc. cit.
[4]) loc. cit.

2 Mol. Anilin erhielt Schulze[1] das tertiäre Phosphin, noch besser aber bei Einwirkung von 4 Mol. Anilin. Die entsprechende Verbindung des Diphenylamins und Dipropylamins konnten auf diese Weise nicht erhalten werden. Der Versuch, das Monomethylanilin-N-phosphinoxyd durch Erhitzen von 4 Mol. Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin darzustellen, war zwar von Erfolg, doch war die Ausbeute eine sehr geringe. Beim Mischen beider Agentien fand gar keine Einwirkung statt, so dass schliesslich im Schiessrohr auf 150° erhitzt werden musste. Auch durch Erhitzen von 6 Molekülen Monomethylanilin mit 1 Molekül Phosphoroxychlorid im Schiessrohr auf 180° erhielt ich das tertiäre Phosphin. In beiden Fällen wurde die gelbe dickflüssige Masse mit Wasser in einen Kolben gebracht und mit Wasserdampf destilliert. Hierbei ging ein grosser Teil unverändertes Monomethylanilin über, salzsaures Salz wurde gelöst und etwa zurückgebliebenes primäres Phosphin resp. Phosphoroxychlorid zerstört. Es blieb in beiden Fällen eine glasige Masse im Kolben zurück. Dieselbe wurde im Mörser zerrieben, mit Wasser gut gewaschen und auf Thon getrocknet. In verdünntem Alkohol gelöst, krystallisierten nach mehreren Tagen sternförmig gruppierte weisse Nadeln heraus, deren Schmelzpunkt bei 162° lag.

Phosphorbestimmung:

0,1835 g angewandter Substanz ergaben 0,0563 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 8,59 % P.

Berechnet:	Gefunden:
$(C_6H_5NCH_3)_3PO$	
P = 8,49 %.	8,59 %.

Das Monomethylanilin-N-phosphinoxyd ist leicht löslich in Äther, Alkohol und Eisessig, kaum in Benzol. Ganz unlöslich ist es in Wasser, ebenso in verdünnten Säuren und Alkalien.

[1]) loc. cit.

Gemischte tertiäre Phosphine.

Diese Verbindungen entstehen leicht durch Ersatz der Chloratome des primären N-Oxychlorphosphins durch organische Reste, wie z. B. des Anilins, o-Toluidins, Piperidins und Phenylhydrazins. Alle auf diese Weise erhaltenen Verbindungen zeichnen sich durch ihre Beständigkeit, sowie gute Krystallisationsfähigkeit aus.

Einwirkung von Anilin auf Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}CH_3 N C_6 H_5\\(NH.C_6H_5)_2.\end{cases}$$

Zu 1 Mol. Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin wurden allmählich 4 Mol. frisch destilliertes Anilin hinzugesetzt. Es trat hierbei starke Erwärmung ein, so dass für Kühlung gesorgt werden musste, und die Flüssigkeit erstarrte bald zu einer harten Krystallmasse. Dieselbe wurde zerrieben, zur Entfernung des etwa noch vorhandenen Anilins zuerst mit salzsäurehaltigem Wasser, dann mit reinem Wasser gut ausgewaschen und nach dem Trocknen aus Alkohol umkrystallisiert. Nach nochmaligem Umkrystallisieren erhielt ich die Verbindung in Form weisser Nädelchen von schwach seidenartigem Glanze.

Phosphorbestimmung:

0,238 g angewandter Substanz ergaben 0,077 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,03 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,1008 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 760 mm und einer Temperatur von 21° C. = 11,2 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 12,6 % N.

Berechnet für: $C_6H_5NCH_3PO(NHC_6H_5)_2$		Gefunden:
P =	9,19 %.	9,03 %.
N =	12,46 „	12,6 „

Das Monomethylanilindianilin-N-phosphinoxyd löst sich in Alkohol und Eisessig, kaum in Äther, nicht in Wasser Gegen verdünnte Säuren und Alkalien erwies es sich als sehr beständig. Schmelzpunkt 192°.

Bezüglich der Darstellung dieser Verbindung, sowie der nachfolgend beschriebenen möchte ich noch erwähnen, dass es notwendig ist, bei der Einwirkung der Agentien für Kühlung zu sorgen, ev. die Reaktion in ätherischer Lösung vorzunehmen. Ich erhitzte zuerst das Reaktionsgemisch bis zur Verflüssigung und goss die Schmelze in kaltes Wasser. Auf diese Weise erhielt ich zwar auch schön krystallisierende Verbindungen, jedoch waren die Schmelzpunkte nicht konstant. Während der Schmelzpunkt des obigen tertiären Phosphins bei 192° liegt, zeigten die durch Erhitzen bis zum Schmelzen dargestellten Verbindungen Schmelzpunkte, die zwischen 208 bis 215° C. lagen. Da, wie bei Besprechung der Oxyphosphazoverbindungen gezeigt werden wird, durch Erhitzen obiger Verbindung Anilin abgespalten wird, und sich eine Oxyphosphazoverbindung bildet, so ist anzunehmen, dass bei letzterer Darstellungsweise dies zum Teil geschehen und das Monomethylanilindianilin-N-phosphinoxyd mit der Oxyphosphazoverbindung verunreinigt war. Auch Gmeiner[1] machte diese Wahrnehmung, als er bei der Darstellung des Dipropyldianilin - N - phosphinoxydes und Dipropylamindiparatoluidin-N-phosphinoxydes die betreffenden Agentien bis zur Verflüssigung erhitzte. Er nahm jedoch an, dass die erhaltenen, höher schmelzenden Verbindungen Gemische der erwähnten Verbindungen mit tertiärem Anilin-N-phosphinoxyd resp. tertiärem p-Toluidin-N-phosphinoxyd wären, dass also bei einem Teil des gemischten tertiären Phosphins der Rest des sekundären Amins abgespalten und dafür Anilin- oder Toluidinreste eingetreten waren.

---

[1]) loco cit.

Einwirkung von o-Toluidin auf Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}NCH_3C_6H_5\\(NH-C_6H_4-CH_3)_2.\end{cases}$$

Die Darstellung erfolgte auf die der vorigen analogen Weise. 4 Moleküle o-Toluidin wurden zu 1 Molekül Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin hinzugesetzt. Es fand keine merkliche Reaktion statt, wie dies bei der Einwirkung von Anilin der Fall ist.

Nach etwa 2stündigem Erhitzen auf dem Wasserbade hatte sich am oberen Teil des Kolbens ein lockeres Sublimat von salzsaurem o-Toluidin angesetzt. Nach dem Erkalten wurde die rote glasige Masse zerrieben, gut gewaschen und nach dem Trocknen aus heissem Alkohol umkrystallisiert. Ich erhielt auf diese Weise kleine weisse Nadeln; beim Lösen in viel Alkohol und langsamer Krystallisation lange, spitze, durchsichtige Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 232° lag. Nach Verlauf einiger Zeit war bei diesen eine schwache Rotfärbung wahrzunehmen.

Stickstoffbestimmung:

0,202 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 756 mm und einer Temperatur von 16° C.=20 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,4 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5N.CH_3PO(N.H.C_6H_4CH_3)_2$	
N = 11,5 %.	11,4 %.

Das Monomethylanilindiorthotoluidin-N-phosphinoxyd ist löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser. Gegen verdünnte Säuren und Alkalien ist es beständig.

Einwirkung von Piperidin auf Monomethylanilin-n-oxychlorphosphin.

$$O=P\begin{cases}CH_3NC_6H_5\\(NC_5H_{10})_2.\end{cases}$$

Bei der Einwirkung von 4 Mol. Piperidin auf 1 Mol. Monomethylanilin-N-oxychorphosphin trat eine sehr heftige Reaktion unter starkem Zischen ein. Das Reaktionsprodukt wurde noch eine Stunde auf dem Wasserbade erhitzt, und der weiche Krystallbrei mit Wasser gekocht, worauf sich ein schweres braunes Öl zu Boden senkte. Dieses wurde öfter mit Wasser und Äther ausgeschüttelt, die ätherische Lösung mit Pottasche getrocknet, und der Äther abgesaugt. Das zurückbleibende gelbe Öl erstarrte erst in der Kälte krystallinisch. Der Krystallbrei wurde auf Thon gestrichen und über Schwefelsäure getrocknet. Nach nochmaligem Umkrystallisieren aus Äther erhielt ich weisse Prismen, die bei 86° C. schmolzen

Phosphorbestimmung:

0,2225 g angewandter Substanz ergaben 0,0742 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 9,3 % P.

Stickstoffbestimmung:

0,1252 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstande von 758 mm und einer Temperatur von 14° C. = 14,2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 13,3 % N.

Berechnet für: $C_6H_5NCH_3PO(NC_5H_{10})_2$	Gefunden:
P = 9,6 %.	9,3 %.
N = 13,0 „	13,3 „

Das Monomethylanilindipiperidin-N-phosphinoxyd löst sich leicht in Äther, Alkohol, Essigsäure; es ist unlöslich in Wasser. Von Alkalien wird es nicht angegriffen, von Säuren allmählich zersetzt.

Einwirkung von Phenylhydrazin auf Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin.

$$O = P\begin{cases} CH_3NC_6H_5 \\ (NH.NH.C_6H_5)_2. \end{cases}$$

Zur Darstellung wurden 4 Moleküle frisch destilliertes Phenylhydrazin zu einem Molekül Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin hinzugefügt, wobei eine starke Wärmeentwicklung eintrat. Die gelbweisse Masse wurde zur Entfernung des salzsauren Salzes mit warmen Wasser gewaschen, bis keine Chlorreaktion mehr auftrat. Aus Alkohol umkrystallisiert, erhielt ich die Verbindung in Form kleiner weisser Nadeln, deren Schmelzpunkt bei 148° C. lag. Bei Einwirkung der Reagentien in ätherischer Lösung wurde eine bessere Ausbeute erzielt.

Stickstoffbestimmung:

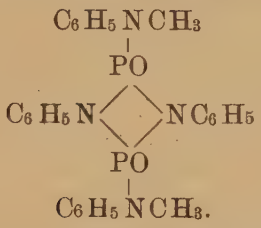
0,143 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 759 mm und einer Temperatur von 15° C. = 23,5 ccm Stickstoff, entsprechend einem Gehalte von 19,2 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5NCH_3PO(NH.NH.C_6H_5)_2$	
N = 19,07 %.	19,2 %.

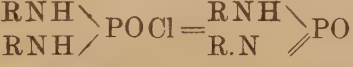
Das Monomethylanilindiphenylhydrazin - N - phosphinoxyd ist leicht löslich in Alkohol und Eisessig, unlöslich in Wasser.

Oxyphosphazoverbindungen des Monomethylanilins.

Einwirkung von salzsaurem Anilin auf Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin.



Wie bereits in der Einleitung erwähnt, hat P. Otto[1] bei der Darstellung eines sekundären N-Oxychlorphosphins durch Abspaltung von Salzsäure einen Oxyphosphazokörper erhalten, der sich nach folgender Gleichung bildete:



Bei dem Versuch durch Einwirkung von 1 Mol. salzsaurem p-Chloranilin auf 1 Mol. p-Chloranilin-N-oxychlorphosphin zu der entsprechenden Oxyphosphazoverbindung zu gelangen, erhielt er aber nun eine schwarze harzartige Substanz, die sich in Alkohol löste.

Ein Versuch durch Einwirkung von 1 Molekül Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin auf 1 Molekül salzsaures Anilin eine derartige Verbindung herzustellen, war von Erfolg.

Zu 1 Molekül Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin wurde ein Molekül trockenes salzsaures Anilin und soviel wasserfreies Xylol hinzugesetzt, dass ein dickflüssiger Brei entstand. Derselbe wurde in einem Rundkolben auf dem Ölbade am Rückflusskühler erhitzt. Bei etwa 120° C begann eine ziemlich starke Salzsäureentwicklung und nach 12 Stunden war der Kolbeninhalt zu einem gelb-

[1]) loc. cit.

braunen Öle gelöst. War dies der Fall, so wurde die Temperatur allmählich bis 175° gesteigert, nach Verlauf von 24 – 30 Stunden war die Reaktion beendet. Der Kolbeninhalt erstarrte nach dem Erkalten zu einer gelblichen Krystallmasse. Dieselbe wurde mit Äther auf ein Filter gespült und damit gewaschen, wodurch das Xylol und etwa noch vorhandenes Phosphin entfernt wurden, die fast weisse Krystallmasse zwischen Filtrierpapier abgepresst, dann wieder aufs Filter gebracht und mit Wasser gewaschen, um etwa vorhandenes unverändertes salzsaures Anilin zu entfernen. Nun wurde in heissem Alkohol gelöst, aus dem die Verbindung beim Erkalten in Form weisser glänzender Nädelchen ausfiel.

Die Kohlenstoffbestimmungen wurden, da durch die gewöhnliche Verbrennung ungenaue Resultate erzielt wurden, nach der Methode von Messinger[1] ausgeführt. Um günstige Resultate zu erhalten, war es absolut notwendig, zum Schluss der Analyse den Kolbeninhalt bis zum Kochen zu erhitzen, da sonst bis zu 5 % Kohlenstoff zu wenig gefunden wurde.

Kohlenstoffbestimmung:

0,296 g angewandter Substanz ergaben 0,685 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 63,1 % C.

Stickstoffbestimmung:

0,226 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 762 mm und einer Temperatur von 11° C. = 22 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,63 % N.

Phosphorbestimmung:

0,1655 g angewandter Substanz ergaben 0,0740 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,44 % P.

---

[1]) Ber. XXI, 2910 u. XXIII, 2750.

Berechnet für: $C_6H_5NCH_3 \diagdown \diagup PO$ C_6H_5N	Gefunden:
C = 63,52 %.	63,1 %
N = 11,47 „	11,63 „
P = 12,7 „	12,44 „

Die so erhaltene Verbindung bildet rein weisse, schön glänzende Nadeln, die bei 234° C. schmelzen. Sie löst sich leicht in Eisessig, aus dem sie nach Zusatz von Wasser unverändert wieder ausfällt. In kaltem Alkohol ist sie fast unlöslich, dagegen in viel siedendem Alkohol löslich. Unlöslich ist sie in Äther. Auch heisse Salzsänre oder Natronlauge wirken nicht ein; konz. Schwefelsäure zersetzt die Verbindung beim Erwärmen. — Zu derselben Verbindung konnte ich durch Erhitzen des Monomethylanilindianilin-N-phosphinoxydes durch Abspaltung von Anilin gelangen.

$$O=P\begin{cases} NCH_3C_6H_5 \\ NHC_6H_5 \\ NHC_6H_5 \end{cases} = \begin{matrix} C_6H_5NCH_3 \diagdown \\ C_6H_5N \diagup \end{matrix} PO + NH_2C_6H_5.$$

Einwirkung von salzsaurem Ortho-Toluidin auf Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin.

$$\begin{matrix} C_6H_5NCH_3 \\ | \\ PO \end{matrix}$$

$$C_6H_4CH_3N \begin{matrix} \diagup \\ \diagdown \end{matrix} \underset{1\ 2}{} \begin{matrix} \diagdown \\ \diagup \end{matrix} NCH_3C_6H_4$$

$$\begin{matrix} PO \\ | \\ C_6H_5NCH_3. \end{matrix}$$

Entsprechend der Darstellung des vorigen Körpers wurden 1 Mol. Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin mit 1 Mol. trockenem salzsaurem o-Toluidin unter Zusatz von Xylol am Rückflusskühler erhitzt. Jedoch wurde dieses der leichten Zersetzbarkeit des salzsauren o-Toluidins

wegen, das als solches in Reaktion treten muss, erst 12 Stunden lang auf dem Wasserbade vorgenommen. Die Temperatur wurde dann allmählich bis 180° C. gesteigert, und die nach dem Erkalten entstandene Krystallmasse wie bei der Darstellung der vorigen Verbindung behandelt.

Kohlenstoffbestimmung:

0,148 g angewandter Substanz ergaben 0,350 g CO_2, entsprechend einem Gehalte von 64,35 % C.

Stickstoffbestimmung:

0,1175 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 757 mm und einer Temperatur von 9° C. = 11 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 11,2 % N.

Phosphorbestimmung:

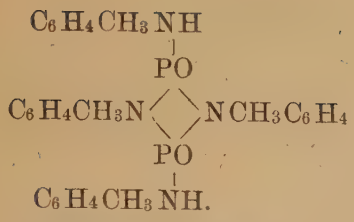
0,1287 g angewandter Substanz ergaben 0,0565 g $Mg_2P_2O_7$, entsprechend einem Gehalte von 12,24 % P.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5NCH_3 \diagdown$ PO $C_6H_4CH_3N \diagup$	
C = 64,8 %.	64,35 %.
N = 10,8 „	11,2 „
P = 12,0 „	12,24 „

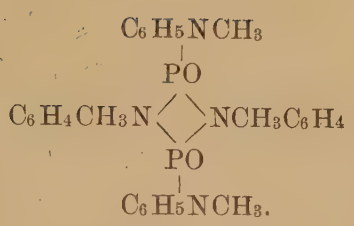
Die Verbindung krystallisiert in kleinen Blättchen, die nicht rein weiss erhalten werden konnten, sondern gelblich gefärbt waren. Der Schmelzpun ktlag bei 191° C. Das sonstige Verhalten ist der vorher beschriebenen Verbindung analog. Mit dem von Silberstein[1] dargestellten Oxyphosphazoorthotoluoltoluid ist diese, mit dem Oxyphosphazoparatoluoltoluid die nächste Verbindung isomer:

---

[1]) loc. cit.

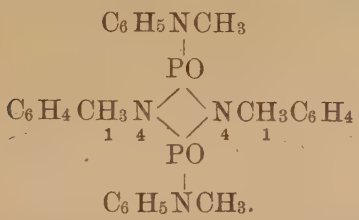


Oxyphosphazoorthotoluoltoluid.



Oxyphosphazoorthotoluol methylanilid.

Einwirkung von salzsaurem Para-Toluidin auf Monomethylanilin-N-oxychlorphosphin.



Die Darstellung geschah auf anologe Weise wie beim vorhergehenden Körper, indem 1 Mol. Monomethylanilin mit 1 Mol. salzsaurem p-Toluidin erhitzt wurden. Die Verbindung krystallisiert in schönen, rein weissen, glänzenden Blättchen, die bei 251° C. schmelzen. Die Löslichkeitsverhältnisse und sonstigen Eigenschaften sind denen der o-Toluidinverbindung gleich:

Stickstoffbestimmung:

0,2662 g angewandter Substanz ergaben bei einem Barometerstand von 770 mm und einer Temperatur von 10° C. = 23,2 ccm N, entsprechend einem Gehalte von 10,76 % N.

Berechnet für:	Gefunden:
$C_6H_5NCH_3 \diagdown PO$ $C_6H_4CH_3N. \diagup$	
N = 10,8 %.	10,76 %.

Molekulargewichtsbestimmungen

der drei Oxyphosphazoverbindungen wurden nach dem Beckmannschen Verfahren durch Gefrierpunktserniederung vorgenommen. Als Lösungsmittel wurde Eisessig benutzt, dessen Konstante = 39 angenommen wurde. Die Temperatur im Kühlgefäss betrug 6^0.

Oxyphosphazoverbindung des	Gr. Substanz	Gr. Eisessig	Gr. Substanz auf 100 gr Eisessig	Beobachtete Erniedrigung ° C	Gefundenes Molekulargewicht	Berechnetes Molekulargewicht
Anilins	0,408	29,726	1,372	0,11	488	486
o-Toluidins	0,461	26,712	1,725	0,13	517	516
„	0,579	„	2,167	0,17	497	516
p-Toluidins	0,398	31,753	1,253	0,1	488	516

Vorstehende Arbeit wurde im chemischen Universitäts-Laboratorium der Universität zu Rostock ausgeführt.

Meinem hochverehrten Lehrer, Herrn Professor Dr. A. Michaelis, auf dessen Veranlassung ich die Arbeit unternahm, sage ich für die mir dabei gütigst gewährte Unterstützung und das mir bewiesene Wohlwollen meinen verbindlichsten Dank.